

Плавнение конденсированных пленок олова и висмута на углеродной подложке

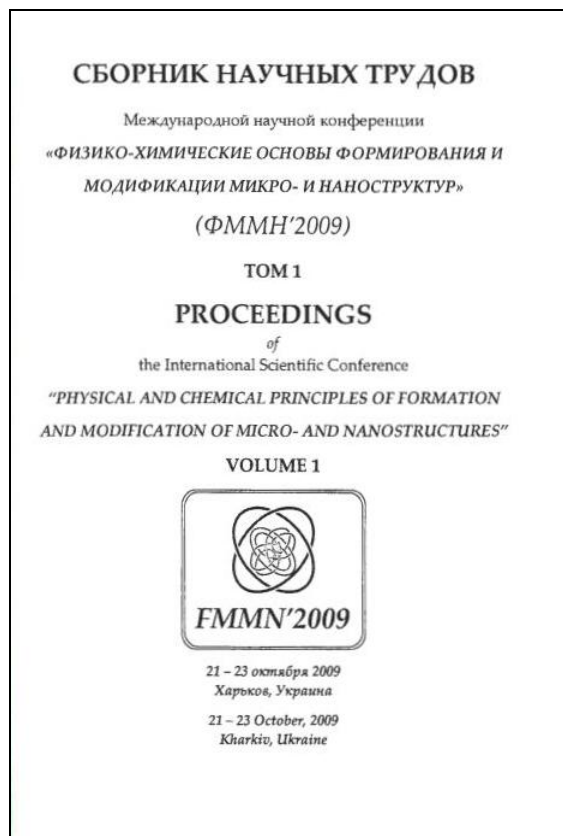
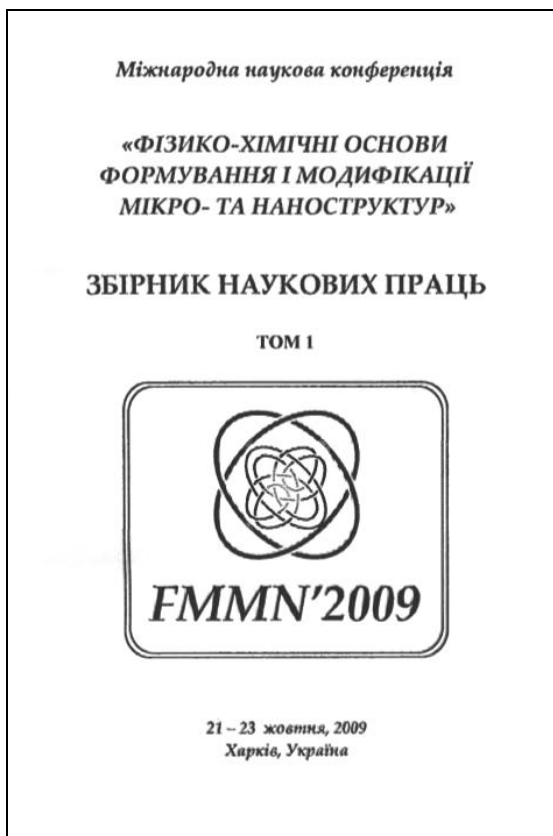
С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина,

E-mail: dsv@univer.kharkov.ua

Melting behavior of the vacuum deposited Sn and Bi films on carbon substrate studied. Proven that forming of the spots as result of diffusion segregation of the continuous film to separate islands, prior melting lead to forming particles of the similar size after melting. The diffusion segregation temperature becomes increasingly depressed as the film thickness is reduced.

Исследованы закономерности плавления конденсированных в вакууме пленок Sn и Bi на углеродной подложке. Показано, что основной причиной возникновения большого количества частиц при плавлении металлических пленок является то, что эти пленки разбиваются на отдельные островки еще в твердом состоянии и именно это препятствует их дальнейшему слиянию. Если же разбиение пленки до плавления не происходит, на подложке в зоне плавления образуется сплошной жидкий слой и становится возможным собирание материала пленки в очень большие капли или увлечение капель расплава движущимся фронтом плавления во время нагрева. Температура диффузионного распада сплошной пленки существенно уменьшается с уменьшением ее толщина. На основании полученных результатов можно указать, что при плавном нагреве пленок, которые не смачивают подложку, их плавление следует, вероятно, рассматривать как плавление отдельных частиц, поскольку разрушение пленки как плоскопараллельного образования происходит фактически задолго до появления жидкой фазы.



ПЛАВЛЕНИЕ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ОЛОВА И ВИСМУТА НА УГЛЕРОДНОЙ ПОДЛОЖКЕ

С.В. Дукаров, В.Н. Сухов, И.Г. Чурилов

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Украина,
E-mail: dsv@univer.kharkov.ua

Melting behavior of the vacuum deposited Sn and Bi films on carbon substrate studied. Proven that forming of the spots as result of diffusion segregation of the continuous film to separate islands, prior melting lead to forming particles of the similar size after melting. The diffusion segregation temperature becomes increasingly depressed as the film thickness is reduced.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые переходы, например, плавление, в конденсированных пленках в отличие от массивных образцов имеют ряд специфических особенностей, которые зачастую не поддаются простому описанию. В то же время наблюдение плавления пленок широко используется при исследовании фазовых состояний в металлах и сплавах с помощью методов, восходящих к методу Векшинского, а именно, для визуализации границ фазовых равновесий на подложке с градиентом температур [1, 2]. Ранее было установлено, что в металлических пленках на подложке с градиентом температур возможно возникновение двойных границ, связанное со структурными и морфологическими изменениями в предплавильной области [3, 4]. Также обнаружено, что в определенных условиях при плавлении сплошных пленок на подложке наблюдается образование набора отдельных частиц в узком интервале размеров, что может быть использовано для получения монодисперсных наноструктур.

Известно, что для малых объектов наблюдается уменьшение температуры плавления с уменьшением их характерного размера, обусловленное возрастанием вклада поверхностной энергии в общую энергию системы. В соответствии с термодинамическим рассмотрением изменение температуры плавления ΔT микрообъекта с характерным размером d может быть записано следующим образом [2]:

$$\frac{\Delta T}{T_s} = \left(\frac{\Delta \Omega}{\lambda} \right) \frac{K}{d}, \quad (1)$$

где $\Delta \Omega$ – разность поверхностных энергий твердой и жидкой фаз; λ – теплота плавления; $\Delta T = T_s - T$, (T_s – температура плавления массивных образцов, T – температура плавления образца малых размеров); K – коэффициент формы, равный 6, 4 и 2 для сферической частицы, тонкой цилиндрической нити и пленки с плоскопараллельными границами соответственно.

Указанное выражение хорошо описывает плавление малых частиц, как свободных, так и находящихся на подложке или в матрице из другого материала, однако прямое применение его к тонким пленкам является весьма ограниченным, так как пленка на подложке благодаря стремлению поверхностной энергии к минимуму при плавлении всегда разбивается на отдельные частицы, что сопровождается неконтролируемым изменением поверхностной энергии такой системы.

Как показывают наблюдения, на практике осуществляются принципиально различные варианты поведения плавящейся пленки на подложке. При хорошем смачивании, как отмечалось выше, при плавлении возможно образование сплошного жидкого слоя, покрывающего подложку. В других случаях на подложке образуются редко расположенные капли существенно различных размеров, при этом размер отдельных капель может в сотни раз превышать толщину исходной пленки, что свидетельствует о переносе значительных объемов вещества на большие расстояния, которое представляется возможным только по механизму жидкого течения. Кроме того, в определенных условиях наблюдаются и эффекты кинетического характера, как, например, увлечение капель фронтом плавления при нагреве подложки с градиентом температур [1, 2, 4].

Для ряда контактных систем, например, типа металл – углерод при плавлении пленок различной толщины экспериментально наблюдается образование множества отдельных частиц в узком интервале размеров, примерно равномерно заполняющих поверхность подложки. Обычно форма образующихся частиц представляет сферический сегмент, а их характерный размер оказывается больше толщины исходной пленки на порядок. Подобные системы, то есть, ансамбли примерно одинаковых малых частиц на подложке, представляют интерес как для фундаментальных исследований, так и для технологических приложений, и поэтому в настоящей работе рассматриваются результаты изучения их образования на примере пленок олова и висмута различной толщины на углеродной подложке.

МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований процесса плавления металлических пленок на подложке были выбраны не взаимодействующие контактные системы Sn/C и Vi/C, для которых известно, что они на массивных образцах и в островковых пленках характеризуются краевым углом смачивания больше 90° [2, 5, 6].

Методика препарирования образцов была следующей. На протяженную полированную металлическую (нержавеющая сталь X18H10T) или стеклянную подложку, находящуюся при комнатной температуре в вакууме $10^{-3} - 10^{-5}$ Па путем испарения из вольтовой дуги наносился слой углерода для предотвращения взаимодействия ее с исследуемыми металлами. Сразу после этого без нарушения вакуума конденсировались пленки металлов чистотой не хуже 99,99%, испаряемые термическим методом из вольфрамовых или молибденовых лодочек. Толщины пленок металлов контролировались в процессе их осаждения при помощи кварцевого резонатора и находились в пределах 100 – 1000 нм. Применение специальных подвижных экранов, расположенных между испарителем металла и подложкой, позволяло в одном эксперименте, то есть в идентичных условиях получать на металлической подложке несколько пленок различной толщины, а на стеклянной – пленку с плавным градиентом толщины. После завершения конденсации на подложке с помощью нагревателя, прикрепленного к одному ее концу, создавался градиент температуры. Температура подложки измерялась несколькими хро-

мель-алюмелевыми термопарами, прикрепленными через равные расстояния к ее обратной стороне. Нагрев подложки прекращался после установления на ней постоянного градиента примерно по истечении 30 минут. В области границы плавления градиент температуры составлял 2,2 К/мм на металлической подложке и 10 К/мм на стеклянной. После охлаждения до комнатной температуры полученные образцы извлекались из вакуумной камеры и исследовались в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840 и в металлографическом микроскопе МИМ-8м.

В результате выполненных исследований установлено, что на подложке как в ее нагретом состоянии, так и после охлаждения визуально наблюдаются границы, разделяющие области с различным светорассеянием, т.е. имеющие различную микроструктуру. На рис. 1 приведен фотоснимок участка металлической подложки с пленками олова различной толщины вблизи температуры плавления Sn. Как видно из рисунка, на подложке в результате плавления формируется размытая граница (образование двойной границы) ширина размытия которой изменяется с толщиной пленки. Одна общая граница, положение которой в исследуемом интервале температур постоянно, образуется со стороны более высокой температуры и соответствует температуре плавления (T_s), а вторая граница (T_d) находится при более низкой температуре, на некотором расстоянии от первой, которое увеличивается с уменьшением толщины пленки.

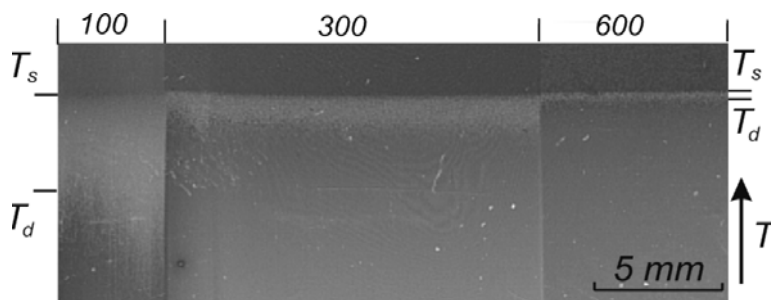


Рис. 1. Фотоснимок участков на металлической подложке с пленками олова на углеродном подслое. Толщины пленок составляют 100, 300 и 600 нм (слева направо). Обозначены границы плавления T_s и распада пленки T_d .

Подобная картина наблюдается и на стеклянной подложке. В области градиента толщины также отчетливо видны две границы. При более высокой температуре образуется граница, расположенная перпендикулярно вектору температурного градиента, и соответствующая температуре T_s , положение которой при толщинах $d > 50$ нм постоянно. Вторая граница (T_d), с уменьшением толщины смещается в сторону более низких температур.

При микроскопическом исследовании обнаружено, что со стороны границы, соответствующей более низкой температуре, т.е. при $T < T_d$, пленка является сплошной (рис. 2а), что характерно для кристаллической структуры. Со стороны более высокотемпературной границы, т.е. выше T_s пленка состоит из островков (рис. 2в), имеющих округлую форму, характерную для жидкого состояния. Приведенные микроснимки указывают на то, что видимая граница со стороны низкой температуры (T_d) отвечает началу распада

исходной сплошной пленки, который осуществляется сначала как разрывы, потом в виде лабиринтной структуры с постепенным переходом в островковую, состоящую из округлых частиц неправильной формы (рис. 2б1, б2, б3). Естественно, что в случае более толстых пленок образуются частицы большего размера.

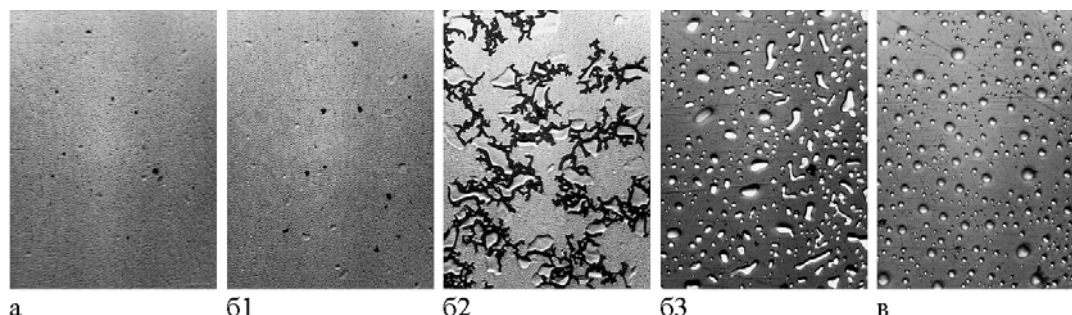


Рис. 2. Микроструктура пленки олова толщиной 100 нм при различных температурах.

а) 217 °C, сплошная поликристаллическая пленка;

б1) 222 °C; б2) 228 °C; б3) 231 °C – последовательные стадии распада пленки;

в) 232 °C – расплавленная пленка.

Изменение микроструктуры вблизи температуры плавления пленки также хорошо иллюстрируется электронно-микроскопическими снимками пленок олова различной толщины на стеклянной подложке, т.е. в условиях, когда благодаря большому температурному градиенту все ее фазовые состояния могут одновременно рассматриваться в поле зрения микроскопа. На приведенных на рис. 3 растровых электронно-микроскопических снимках видно как исходная сплошная пленка (внизу) начинает распадаться на островки (выше T_d), которые затем, при проходе через температуру T_s приобретают округлую форму, характерную для жидкого состояния.

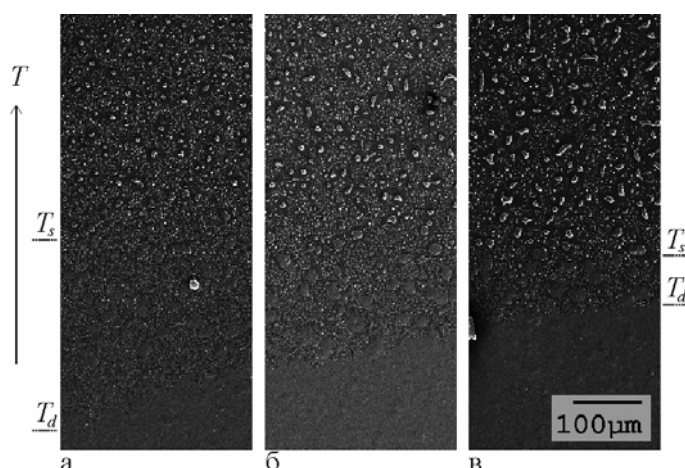


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки пленок олова толщиной 130 (а), 210 (б) и 300 нм (в) на подложке с градиентом температур.

Выполненные микроскопические исследования указывают на то, что именно граница T_s соответствует плавлению вещества пленки. Разность температур между границей плавления и границей разрушения пленки для пленок олова толщиной 100, 300 и 600 нм составила примерно 1 К, 2 К и 6 К соответственно.

В пленках висмута на углеродной подложке наблюдалась аналогичная ситуация. Распад сплошных пленок толщиной 200 и 400 нм на отдельные островки начинался ниже температуры плавления на 4 К и 8 К соответственно.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что основной причиной возникновения большого количества частиц при плавлении металлических пленок является то, что эти пленки разбиваются на отдельные островки еще в твердом состоянии и именно это препятствует их дальнейшему слиянию. Если же разбиение пленки до плавления не происходит, на подложке в зоне плавления образуется сплошной жидкий слой и становится возможным собирание материала пленки в очень большие капли или увлечение капель расплава движущимся фронтом плавления во время нагрева.

В заключение на основании полученных результатов можно указать, что при плавном нагреве пленок, которые не смачивают подложку, их плавление следует, вероятно, рассматривать как плавление отдельных частиц, поскольку разрушение пленки как плоскопараллельного образования происходит фактически задолго до появления жидкой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладких Н.Т., Кунченко А.В., Лазарев В.И., Самсоник А.Л., Сухов В.Н. Исследование диаграмм плавкости с использованием двухслойных пленок // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – Т. 17, № 3. – С. 54-60.
2. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н., Богатыренко С. И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках (монография). Харьков, ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004, 276 с.
3. Чепурная Л.Н., Крышталь А.П., Богатыренко С.И., Колендовский М.М., Гладких Н.Т. Морфологическая структура пленок Bi/C вблизи температуры плавления // Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 79-83.
4. Сухов В.Н., Чурилов И.Г. Внутренний размерный эффект плавления в слоистых пленочных системах эвтектического типа // Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2008. – № 41.
5. Чижик С.П., Гладких Н.Т., Ларин В.И., Григорьева Л.К., Дукаров С.В. Размерные эффекты при смачивании в ультрадисперсных системах // Поверхность. Физика, химия, механика. – 1985. – № 12. – С. 111-121.
6. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. – К.: Наук. думка, 1972. – 196 с.